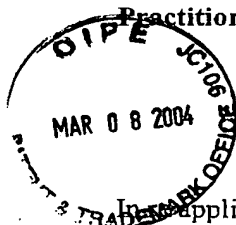


	Author(s)	Publication(s)	Published Date
Reference 1	Masami OKAMURA Naoyuki SORI	Cryogenic Engineering Vol. 31, No. 4	April, 1996 published (Received January 12, 2996)
Reference 2	M. OKAMURA K. HASHIMOTO T. ARAI	Journal of Magnetism Society of Japan Vol. 22, No. 10	October, 1998 published
Reference 3	published by Toshiba Co., Ltd.	Catalog of "TOSHIBA Rare Earth Based Extremely Low Temperature Magnetic Cold Storage Material"	April, 2000 published



Practitioner's Docket No. _____

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In application of:

Application No.:

Filed:

For:

Group No.:

Examiner:

Commissioner for Patents

P. O. Box 1450

Alexandria, VA 22313-1450

RECEIVED
MAR 15 2004
TECHNOLOGY CENTER R3700

STATEMENT OF ACCURACY OF A TRANSLATION
37 C.F.R. SECTIONS 1.52(d), 1.55(a), 1.69)

I, the below named translator, hereby state that:

My name and post office address are as stated below;

That I am knowledgeable in the English language and in the language of the

☒ attached document

☐ below identified document

and I believe the attached English translation to be a true and complete translation of this document.

CERTIFICATE OF MAILING/TRANSMISSION (37 C.F.R. SECTION 1.8(a))

I hereby certify that this correspondence is, on the date shown below, being:

MAILING

- ☒ deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P. O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

FACSIMILE

- ☐ transmitted by facsimile to the Patent and Trademark Office.

Date: _____

Signature _____

(type or print name of person certifying)

(identify attached or previously filed document)

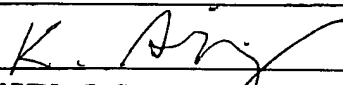
The document for which the attached English translation is being submitted is

(check and complete, if applicable)

☐ This foreign language document was filed in the PTO on _____.

Date: March 2, 2004

Full name of the translator Kiyoshi AJIMA

Signature of the translator 

Post Office Address c/o KIMURA SASAKI & PARTNERS, the 6th Central Bldg.
1-19-10 Toranomon, Minato-ku, Tokyo 105-0001 Japan

REFERENCE 1

①

Cryogenic Engineering Vol.31 No.4(1996)

②

It has been understood from the above result that, if spheres are filled at such a high density as will not allow the spheres to move, the aggregate of Er_3Ni spheres shows a high strength against vibrations. However, caution must be used because there is a possibility that, if the filling density has been made too high, fracture will occur due to the compression force at the time of filling.

③

Investigation has been made on the mechanical characteristics of magnetic cold storage materials, Er_3Ni , Er_3Co , ErNi , and ErNi_2 that are the intermetallic compound of Er and Ni or Co. The method of evaluation used is that, spheres of magnetic cold storage materials of 0.18 - 0.25 mm in particle size are filled in the same way as that at the time of the operation of the refrigerator, and the situation of fracture after having conducted a compression test and a vibration test has been observed.

REFERENCE 2

①

Journal of the Magnetics Society of Japan, Vol. 22, No. 10, 1998

②

Aside from compression forces applied when cold storage materials are filled into the regenerator, various forces are applied to them, such as vibrations at the time of the operation of the refrigerator, or the force generated when a system that incorporates a refrigerator moves with great acceleration as in a linear motor car.

③

the method of evaluation of the mechanical characteristics of metal spheres of around $\phi 0.2$ mm has not been established in general. And therefore, a compression test has been carried out on the aggregate of spherical particles, without considering individual spheres, and with such spheres being filled into a cylindrical container (see Fig. 5) that has simulated the regenerator of cold storage materials.

REFERENCE 3

①

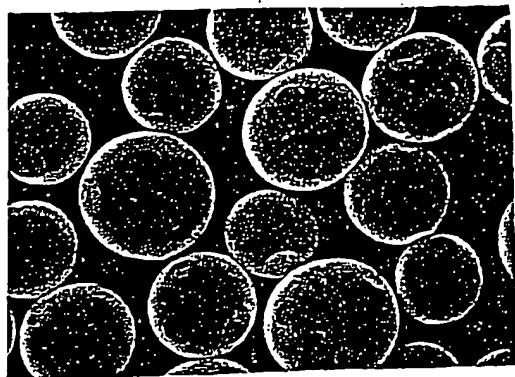
TOSHIBA Rare Earth Based

EXTREMELY LOW TEMPERATURES MAGNETIC COLD STORAGE MATERIALS
(CATALOG)

②

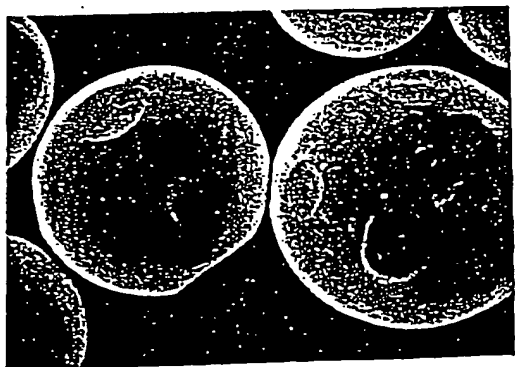
4. Specific heat at extremely low temperatures (Er_3Ni , Er_3Co , ErNi , HoCu_2 , Pb)

REFERENCE 1



100 μm

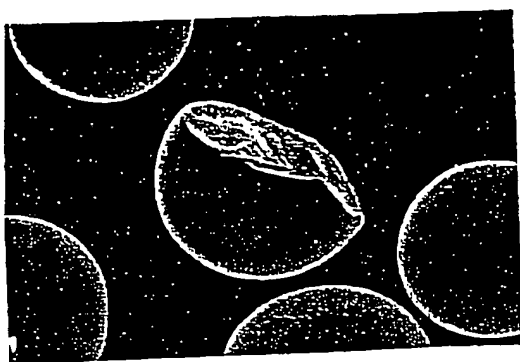
(a)



100 μm

(b)

Fig.6 Sb-Pb spheres after compression of 20 MPa: (a) Wide scope, (b) Detail.



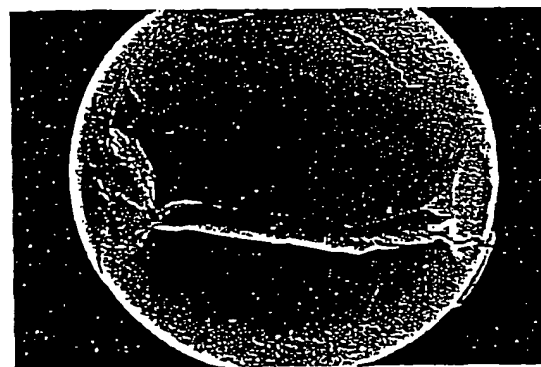
100 μm

Fig.7 Fractured Er_3Ni sphere after compression of 100 MPa.



100 μm

Fig.8 Typical fracture surface of Er_3Ni sphere after compression of 100 MPa.



100 μm

Fig.9 Typical Er_3Ni sphere with cracks after compression of 100 MPa.

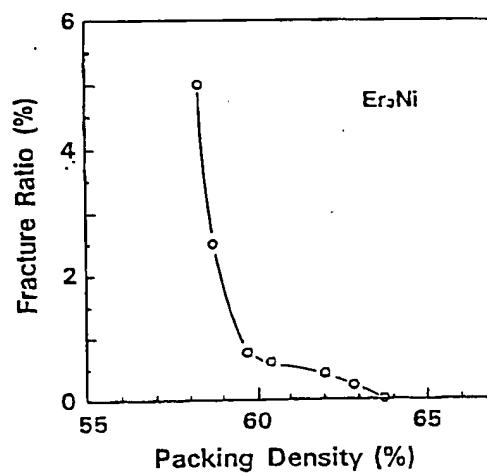


Fig.10 Relation between fracture ratio after vibration test and packing density of spheres in test vessel.

より破碎する球が存在するようになり、充填密度の低下とともに破碎率が徐々に高くなる。さらに、充填率が約60%を下回ると破碎率は急激に増加する。おおよそ60%以下の充填率では、明らかに試験容器の内部に球が動き回ることができる自由空間が存在する。このような条件で加振すると、個々の球は試験容器の内壁や他の球との衝突を繰り返し、激しい衝撃を受けることになり、破碎率が急増すると思われる。

振動試験により破碎した球の破断面は、エッジの部分がやや丸みを帯びている以外、圧縮試験により破壊した球と同様の形態をしている。このことから、破壊は、振動による疲労が直接の原因ではなく、衝撃による脆性破壊によるものと考えられる。脆性破壊の後に衝突が繰り返され、エッジの部分が丸まったと推測される。

② 以上の結果から、球を容器に充填する際に球が動く余裕がないような高い密度で充填すれば、 Er_3Ni 球の集合体は振動に対し高い強度を示すことが分かった。しかし、充填密度を高くしすぎると、充填する際の圧縮力で破碎する可能性が考えられるので注意しなければならない。

なお、 Er_3Co 、 ErNi 、および ErNi_2 においても、上述のような適当な充填密度を実現すれば、 Er_3Ni 同様、振動試験により破碎した球は観察されなかった。

3.3 長期運転試験

粒径範囲 0.18~0.25 mm の Er_3Ni 球を通常の GM 冷凍機の 2 段目蓄冷器に充填し、運転周波数 120 rpm で約 7,700 時間の長期運転試験を行った。試験期間を通じ、冷凍機は安定な冷凍能力を維持していた。試験終了後の Er_3Ni 球を観察したところ、冷凍機のシールを傷つけ冷凍性能の低下を招くような微粉の発生は全く認められなかった。また、表面も金属光沢を保っていた。

この実機試験により、一般的な運転条件における Er_3Ni 球の長期信頼性が確認された。また、 Er_3Co 、 ErNi 、および ErNi_2 についても、 Er_3Ni と同等の機械的特性を示すことから、 Er_3Ni 同様の長期信頼性が十分に期待できる。

4. ま と め

③ Er と Ni または Co の金属間化合物である磁性蓄冷材、 Er_3Ni 、 Er_3Co 、 ErNi 、および ErNi_2 の機械的特性を調べた。評価方法は、粒径 0.18~0.25 mm の磁性蓄冷材球を冷凍機の運転時と同様に充填し、圧縮試験および振動試験を行った後の球の破碎状況を観測した。

(1) 圧縮応力が 20 MPa 以下の場合、破碎した磁性蓄冷材の球は検出されなかった。圧縮応力が少なくとも 50 MPa 以上になると、すべての磁性蓄冷材で破碎した球が存在するようになった。破断面の形態は脆性破壊であることを示している。

(2) 球が動く余裕がないように十分高い密度で充填すれば、振幅 3 mm、最大加速度 294 m/s^2 の単振動を 1×10^4 回加えても、破碎した磁性蓄冷材の球は検出されなかった。

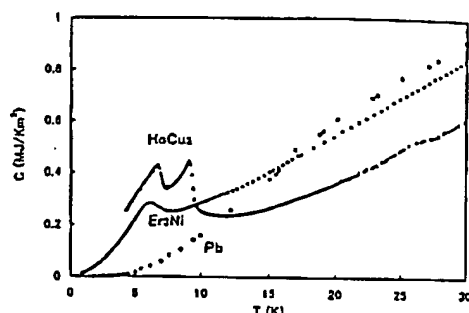
(3) ErNi_2 の歪みが他の磁性蓄冷材に比べやや小さいことを除くと、磁性蓄冷材の組成、結晶構造の違いによる機械的特性の差異はほとんど認められなかった。

(4) Er_3Ni 球を通常の GM 冷凍機に搭載し、運転周波数 120 rpm で約 7,700 時間の長期運転試験を行った。試験後の Er_3Ni 球に微粉化は認められず、表面も金属光沢を保っていた。

参 考 文 献

- 1) E. M. Ludeman and C. B. Zimm: Adv. Cryog. Eng. 37B (1992) 989
- 2) M. Sahashi, et al.: Adv. Cryog. Eng. 35B (1990) 1175
- 3) K. H. J. Buschow: Rep. Prog. Phys. 40 (1977) 1179
- 4) E. Abe and H. Hirose: J. Chem. Eng. Japan 15 (1982) 323
- 5) 市川昌弘ら: 材料 40 (1991) 1355

REFERENCE 2

Fig. 2 Specific heats of Er_3Ni , HoCu_2 , and Pb .

料に暖められ(寒冷を蓄冷材に与え)ながら圧縮機に戻る。

従来の GM 冷凍機では、一般に、1 段蓄冷器には Cu が、2 段蓄冷器には Pb が蓄冷材として充填されている。 Pb , Cu などの比熱は、主に格子振動に起因する。その格子比熱は、デバイ近似でよく表されるように、低温域で温度の 3 乗に比例して急激に減少する。このため、10 K 以下の極低温では He ガスの寒冷を蓄えることができず、蓄冷材としての機能が不十分となる。このことが原因となり、従来の GM 冷凍機での最低到達温度は、8~10 K 程度に限られていた。

さらに低い温度を実現するためには、物質の格子振動がなくなるような極低温で比熱の大きな蓄冷材が必要である。格子振動に代わる比熱の起源として磁気相転移を考える。磁性体は、相転移の際にスピン系のエントロピー S_{mag} が大きく変化し、一般に λ 型の比熱ピークを示す。この比熱 C_{mag} とエントロピー S_{mag} との間には、

$$S_{\text{mag}} = \int \frac{C_{\text{mag}}}{T} dT \quad (1)$$

という関係がある。ここで、全角運動量 J をもつスピン系を考えると、高温の常磁性状態では $(2J+1)$ 重に縮退している。1 mol 当たりのエントロピー S_{mag} は、気体定数 R を用いて、

$$S_{\text{mag}} = R \ln(2J+1) \quad (2)$$

となる。このように (1), (2) 式を通じて、比熱 C_{mag} は J 値による制限を受ける。

極低温小型冷凍機用の蓄冷材では、①磁気相転移温度が低く、②磁性原子の J 値が大きく、かつ③磁性原子の密度が高いことが望ましい。このような観点から、 J が比較的大きな Er や Ho などの希土類元素と Ni や Cu などの遷移金属元素からなる金属間化合物を選択し、種々の検討を行った結果、10 K 以下で大きな比熱を示す新しい蓄冷材 Er_3Ni が開発された¹⁾。Fig. 2 に Er_3Ni の比熱特性を Pb と比較して示す。なお、図中の HoCu_2 については、後で述べる。 Er_3Ni は、約 15 K 以上である Pb とほぼ同等の比熱をもちながら、10 K 以下では Pb に比べ非常に大きな比熱を有する。このことから、 Er_3Ni は、 Pb の低温比熱の不足分

を解消する蓄冷材ということが出来る。実際、この Er_3Ni を GM 冷凍機の 2 段目蓄冷材に用いることにより、4 K での冷凍が可能となった²⁾。

2.2 Er_3Ni

Er_3Ni では、 Ni は磁気モーメントをもたず、 Er の 4f 電子の局在磁気モーメント間の伝導電子を媒介とした間接交換相互作用 (RKKY 相互作用) により磁性が発現する。 Er_3Ni は、約 6 K に比熱のピークを有し、それ以下の温度で反強磁性状態となる³⁾。 Er_3Ni の比熱特性は、磁気転移で一般にみられる λ 型の急峻の比熱ピークとは異なり、ブロードなピークを示す。特に、磁気転移点の高温側で比熱の減少が少ないことに特長がある。詳しい解析⁴⁾によると、このブロードなピークは、磁気相転移に伴う比熱ピークの高温側に Schottky 比熱のブロードな山が重畳していることにより理解できる。

2.3 HoCu_2

Er_3Ni により磁性蓄冷材の有効性が示された後、さまざまな比熱特性をもつ磁性蓄冷材が開発された。中でも低温側で比熱の大きな蓄冷材として、 HoCu_2 が多くの冷凍機メーカーで採用されている。その比熱特性を Fig. 2 に示す。 HoCu_2 の比熱は、約 10 K 以下で Er_3Ni に比べ大きく、二つの比熱ピークを示すことに特長がある。10 K 以上の高温側では、 Er_3Ni よりも HoCu_2 の比熱は低い。その不足分は、蓄冷器内の高温側に Er_3Ni や Pb などの高温側比熱の大きな蓄冷材を HoCu_2 に積層して充填することで補うことが可能である。

HoCu_2 では、 Er_3Ni と同様、 Ho の 4f 電子の局在磁気モーメント間に伝導電子を媒介とした間接交換相互作用が働いている。 HoCu_2 は、約 10 K で、常磁性状態から反強磁性状態へ転移した後、さらに約 7 K で別の磁気構造をもつ反強磁性状態へ(秩序-秩序)転移する⁵⁾。格子比熱を除いた HoCu_2 の比熱は、 Er_3Ni と同様、磁気相転移に伴う比熱と Schottky 比熱により説明することができる⁶⁾。

Er_3Ni や HoCu_2 は反強磁性体であるという共通点をもつ。極低温用冷凍機が超伝導システムに使われることを想定すると、超伝導磁石の漏れ磁場で冷凍機が運転されることを考慮しなければならない。その場合には、磁性蓄冷材に作用する力が無視できなくなるため、強磁性体に比べ、低磁場で磁化の小さい反強磁性体が望まれている。

3. 磁性蓄冷材の実用化技術

3.1 球状化技術

蓄冷材料を実際の冷凍機に搭載するためには、 He ガスと効率良く熱交換できる形状にしなければならない。実際、従来の蓄冷材の鉛では、直径 0.2 mm 前後の微小な球状に加工されている。ところが、 Er_3Ni などの磁性蓄冷材は金属間化合物であり、著しい脆性を示すため、機械加工は極めてむずかしい。研究初期段階の冷凍機試験では、機

2-fer-2

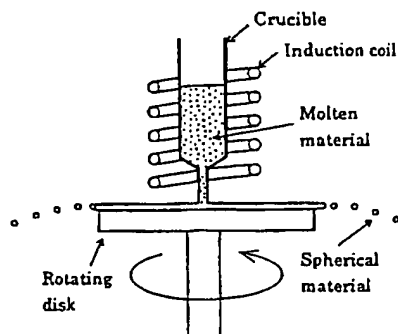


Fig. 3 Schematic diagram of centrifugal atomization.

械的に粉碎した不定形状の磁性蓄冷材を使用したため、冷凍機運転中に砕け、発生した微粉が冷凍機のシールを傷つけるなどのトラブルがあった。そこで、アトマイズの一環である遠心噴霧法により真球度の高い粒子を製作することを試みた。

遠心噴霧法の原理を Fig. 3 に模式的に示す。遠心噴霧法は、溶解した金属を高速で回転するディスク上に滴下し、遠心力で溶湯を飛散させ、溶湯自身の表面張力を利用し球状化する方法である。このプロセスは、急冷凝固法の一環であるため、微細な結晶組織が実現され、蓄冷材としての機械的強度の向上も期待できる。この方法では、特に、熔融金属と回転ディスクとの濡れ性が粒体の形状に大きな影響を与えるため、回転ディスクの材質や溶湯温度などの最適化が重要である。

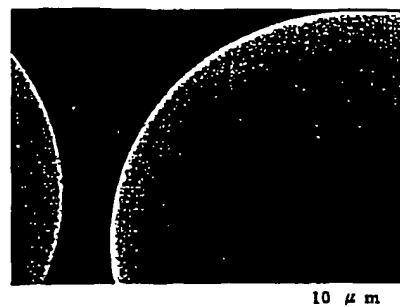
Fig. 4 に遠心噴霧法で作製した Er_3Ni 球の外観を示す。球状度が高く、表面が滑らかで金属光沢がある。

3.2 蓄冷材球状粒子の機械的特性と長期信頼性

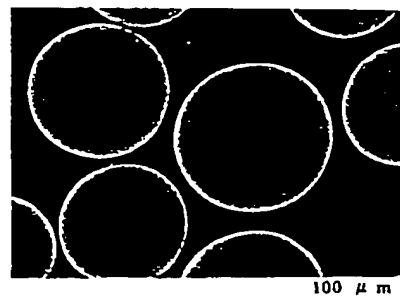
磁性蓄冷材のような新素材が実用化されるためには、信頼性の確立が不可欠である。ここでは、そのために行った機械的特性の評価と長期運転試験の結果について述べる。

蓄冷材には、蓄冷器の中に充填される際に圧縮力が作用するほか、冷凍機の運転時の振動や、リニアモーターカーのように冷凍機が組み込まれたシステムが大きな加速度で運動する場合などさまざまな力が作用する。一方、すでに述べたように、磁性蓄冷材は金属間化合物であり、典型的な脆性材料である。このようなことから、磁性蓄冷材の信頼性を確立する上で、その機械的性質を明らかにすることは重要である。ところが、実際に使われる際の形状である $\phi 0.2 \text{ mm}$ 前後の金属球に対する機械的特性の評価方法は一般に確立されていない。

そこで、個々の球を対象とせず、蓄冷材の球状粒子の蓄冷器を模擬した円筒形容器 (Fig. 5 参照) に充填した状態で、球状粒子の集合体に対する圧縮試験を行った。材料は、磁性蓄冷材の代表として Er_3Ni を用い、またその比較



(a)



(b)

Fig. 4 Spherical particles of Er_3Ni : (a) view of a group; (b) detail.

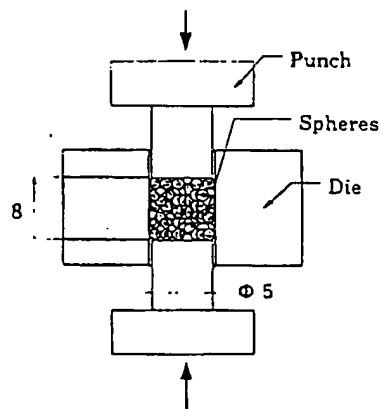


Fig. 5 Schematic diagram of experimental apparatus for compression testing.

として、実際の冷凍器メーカーで従来から使用されている Sb-Pb 合金を用いた。Pb 合金の Sb は、Pb の機械的特性を改善するために添加されている。

20 MPa の圧縮力を加えた後の Er_3Ni 球と Sb-Pb 合金球の SEM 写真を Fig. 6 に示す。 Er_3Ni 球は変形していな

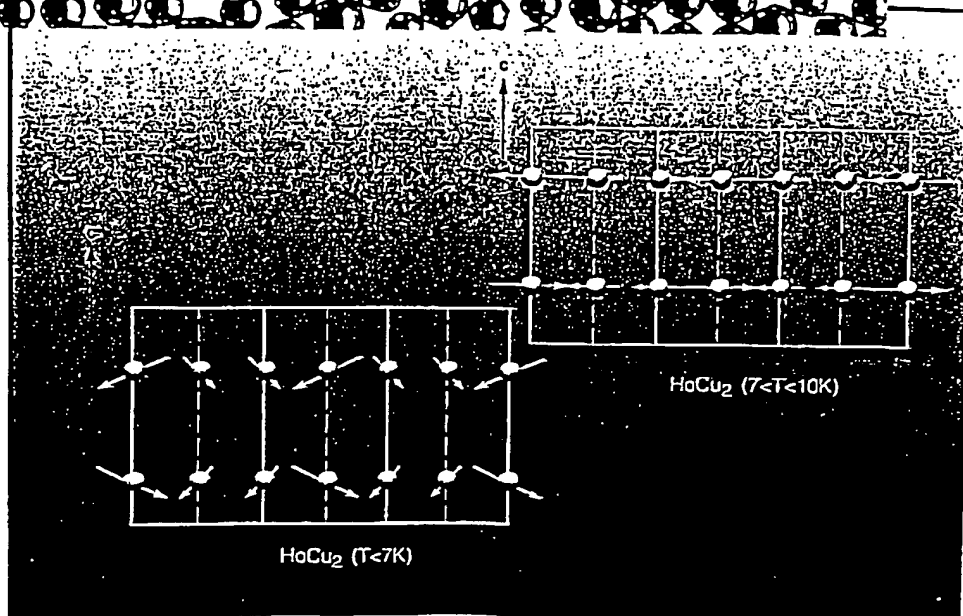
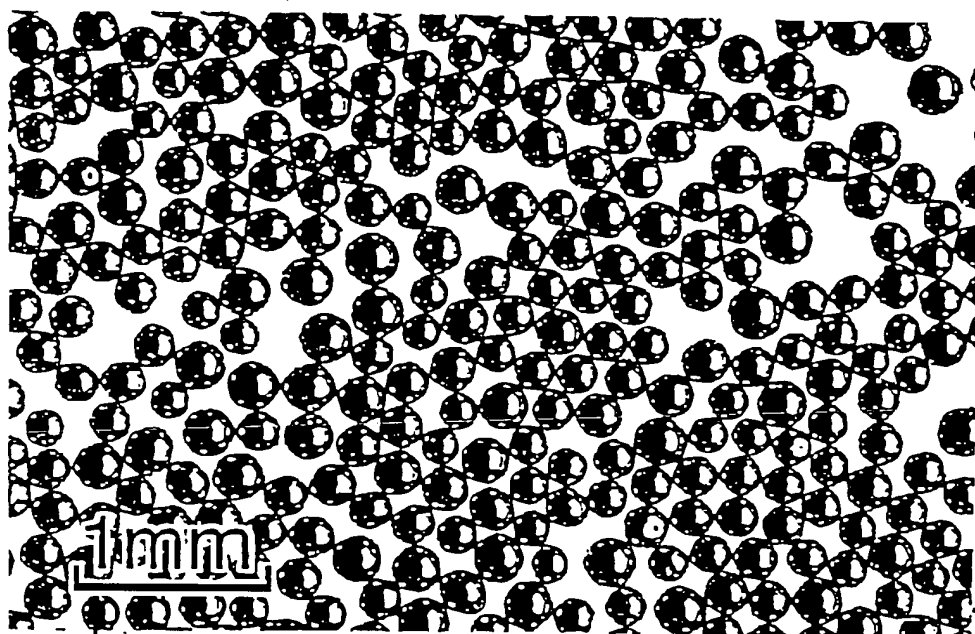
2/15/2

REFERENCE 3

①

東芝希土類系

極低温磁性蓄冷材



フ 査 査 2

1.はじめに

超電導応用機器を代表とする極低温利用分野では、液体ヘリウム温度を小型・軽量で効率良く得られる冷凍機の開発に期待が高まっています。小型冷凍機としてよく知られるものに、GM(ギフォード/マクマホン)冷凍機、パルス管冷凍機などがありますが、冷凍性能および到達温度に対しては蓄冷器の構造とともに蓄冷材の熱特性が大きく影響します。

極低温を得るためには、この蓄冷材が冷凍機の動作温度域において大きな比熱を持つことが必要で、従来から用いられている鉛などの場合では到達温度は10K程度が限度でした。これは鉛の比熱が15K以下の温度では非常に小さくなってしまいうからです。

2.磁性体の比熱の応用

東芝では磁性が関与する物性に着目し、Er(エルビウム)やHo(ホルミウム)などを主とする希土類元素と、Ni、Co、Cu等との金属間化合物から新しい蓄冷材料を開発しました。

この材料の特長は15K以下でも磁気相転移に伴う大きな比熱をもつことです。Er₃Niをはじめとするこれらの金属間化合物は磁気相転移点が極低温域にあり、これに起因するエントロピー変化で生ずる比熱は鉛の数倍も大きくなります。さらに、磁気相転移温度より高温側においても鉛同等の比熱を持ちます。

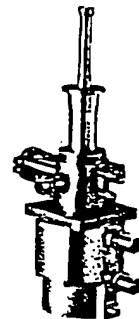
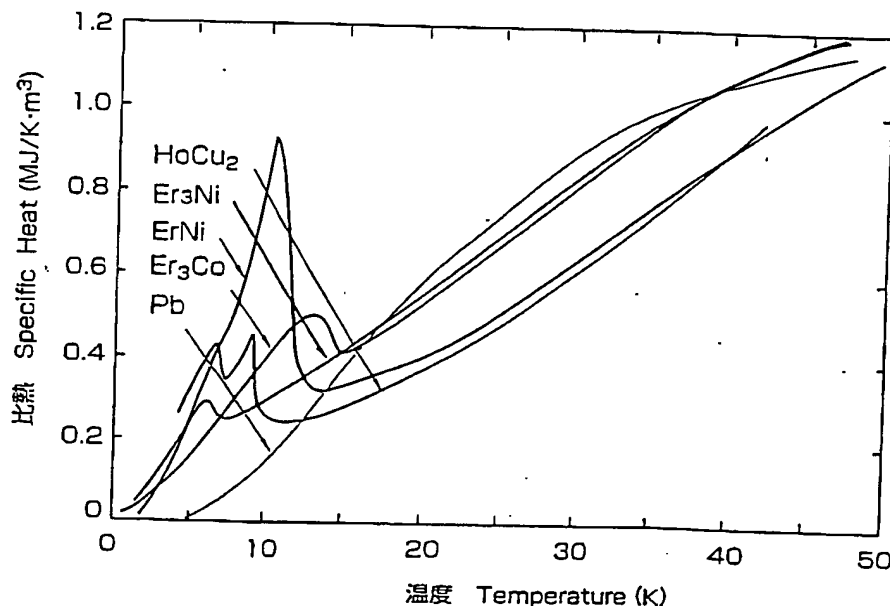
3.均質の球状磁性蓄冷材

この優れた比熱特性を蓄冷材として使いやすい形として球状にしました。独自の「急冷還心噴霧法」を用い、均質で滑らかな表面を持ち、長期間の冷凍機の運転においても変形や微粉化の心配のない磁性蓄冷材球を開発し、実用化しました。

比熱特性はそれを構成する元素の組み合わせと密接な関係があり、当社では冷凍機的设计に最適と思われるものをシリーズ化しました。

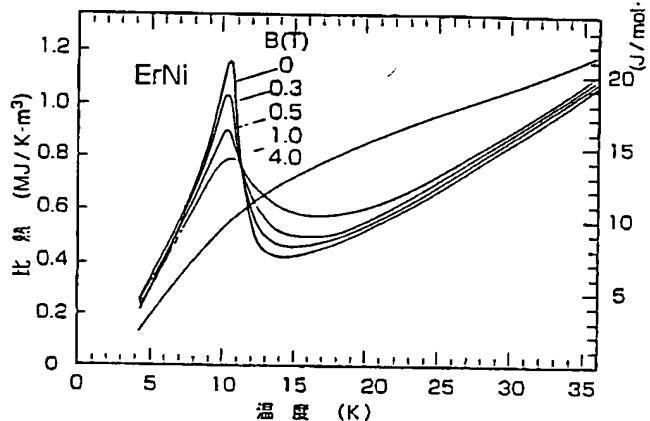
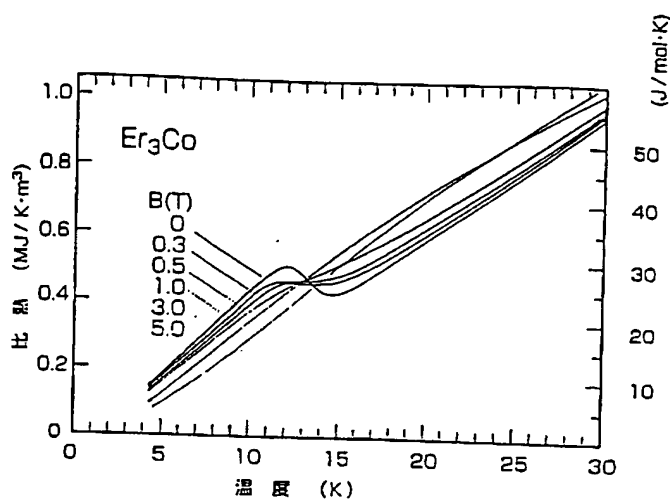
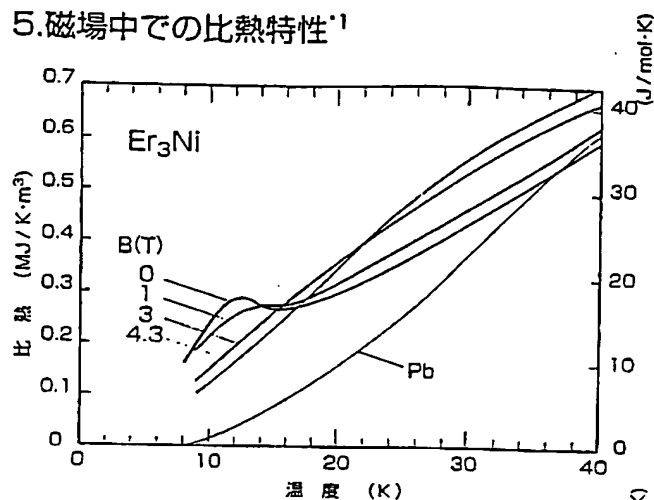
②

4.極低温での比熱特性 (Er₃Ni, Er₃Co, ErNi, HoCu₂, Pb)



GM冷凍機

5. 磁場中での比熱特性^{*1}



反強磁性 (Anti-Ferromagnetic)	HoCu ₂ Er ₃ Ni
強磁性 (Ferromagnetic)	ErNi Er ₃ Co

③

7. 標準粒子径

下記の水準を標準化しております。
サイズにつきましては単独吉しくは
組合せでご用命ください。

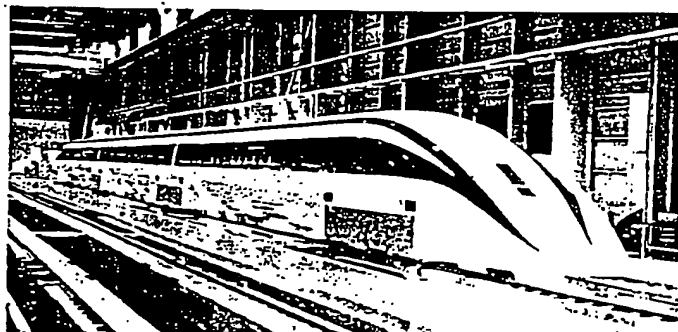
- A 106-150 μm
- B 150-180 μm
- C 180-250 μm
- D 250-300 μm

6. 物理特性

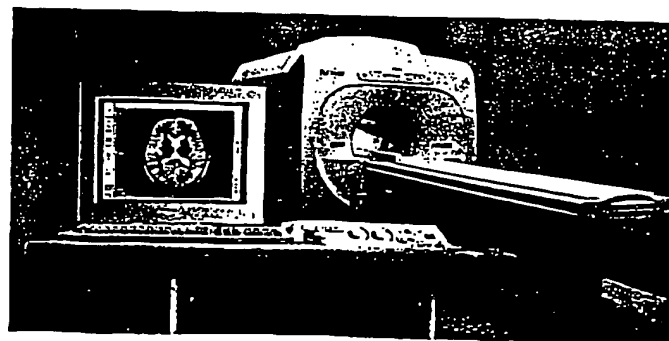
	Er ₃ Ni	ErNi	Er ₃ Co	HoCu ₂
密度 Density (Mg/m ³)	9.3	9.6	9.5	9.2
硬度 Hardness (Hv)	320			
熱伝導率 ^{*2}				
Thermal Conductivity (W/(m·K))				
at 5K	0.2	3.2		
10K	0.5	4.0		
15K	0.9	5.5		

*1 九州大学のデータによる

*2 東京工業大学のデータによる



磁気浮上列車への応用 写真提供: JR東海(株)殿



MR I への応用

株式会社 東芝 電子部品・材料事業本部

〒105-8001 東京都港区芝浦1丁目1番1号 (東芝ビルディング)

TEL(03)3457-4956 FAX(03)5444-9340

東京材料営業部

〒105-8001 東京都港区芝浦1-1-1 (東芝ビルディング)

TEL (03) 3457-3329

関 西 支 社 〒531-6126 大阪市北区大淀中1-1-30 (橋田スカイビルタワーウエスト)

TEL (06) 6440-2270

姫路営業所 〒670-0012 姫路市本町127 (三井生命姫路ビル)

TEL (0792) 85-2300

九 州 支 社 〒810-8555 福岡市中央区長浜2-4-1 (東芝福岡ビル)

TEL (092) 735-3008

中 部 支 社 〒450-8607 名古屋市市中村区名駅南1-24-30 (名古屋三井ビル本館)

TEL (052) 564-8750

* 本資料に掲載してある技術情報は、製品の代表的動作・応用を説明するもので、その使用に際しては当社および第三者の工業所有権その他の権利に対する保証または実施権の許諾を行うものではありません。

* 記載事項はことわりなく変更することがあります。ご使用にあたっては、当社にご照会ください。

* 使用上の注意、詳細については必ず個別技術資料をご覧ください。

* 本品を米国およびカナダへ輸出される場合は、予め当社にご連絡ください。

■本資料に掲載されている製品を購入、使用される際は、必ず個別の技術資料もしくは納入仕様書をご参照のうえ、その内容に従ってください。

■本資料に掲載されている製品を使用した装置・製品の設計および製造に際しては、製品の構造・性格を充分ご理解のうえ、安全性にご配慮いただくようお願いいたします。

■本資料に掲載されている製品をその不良や故障、誤動作が直接人命を傷かしたり、身体に危害を及ぼす恐れのある強い製品、または多大な物的損害を生じさせる恐れのある強い製品（原子力関係、航空宇宙関係、輸送機械関係、医療機器関係、および各種安全装置関係など）に使用される場合は、必ず当社営業所にご相談いたします。

なお、ご相談なく使用されたことにより発生した損害などについては当社では責任を負いかねますので、ご了承ください。

次の支社店には東芝マテリアル販売株式会社の駐在者がおりますので、お問い合わせ下さい。

中 国 支 社 〒730-0017 広島市中区大手町2-7-10 (広島三井ビル)

TEL (082) 212-3673

北 陸 支 社 〒930-0004 富山市桜橋通り2-25 (第一生命ビル)

TEL (076) 445-2625

東 北 支 社 〒980-8401 仙台市青葉区本町2-1-29 (仙台第一生命ホンマビルディング)

TEL (022) 264-7907

長 野 支 店 〒380-0824 長野市南石堂町1293 (清水長野ビル)

TEL (026) 228-3517

取扱店